

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM IND LTD (MITU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60177081	A	19850911	JP 8433156	A	19840223	198543 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8433156 A 19840223

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60177081	A		4		

Abstract (Basic): JP 60177081 A

Aq. soln. of water soluble dye contg. salts or synthetic impurities
is contacted with alcohols or ketone to separate the water soluble dye.

Pref. salt is sodium chloride, sodium sulphate or sodium acetate.
Pref. alcohol is (m)ethanol, n-propyl alcohol or isopropyl alcohol.
Pref. ketone is acetone or MEK.

USE - For ink jet printer, etc.

0/0

Derwent Class: G02

International Patent Class (Additional): C09B-067/54; C09D-011/00

?save temp

Temp SearchSave "TD206" stored

?logout

13mar02 14:17:56 User034901 Session D11606.2

Sub account: 028793-260

\$34.66 1.339 DialUnits File351

\$35.44 8 Type(s) in Format 7

\$35.44 8 Types

\$70.10 Estimated cost File351

\$0.86 TELNET

\$70.96 Estimated cost this search

\$71.27 Estimated total session cost 1.412 DialUnits

Status: Signed Off. (4 minutes)

10/088352
JC10R PCT/PTO 15 MAR 2002

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-177081

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月11日

C 09 D 11/00
C 09 B 67/54

1 0 1

7342-4J
7433-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 記録液用水溶性染料の精製方法

⑯ 特 願 昭59-33156

⑰ 出 願 昭59(1984)2月23日

⑱ 発 明 者 三 浦 近 衛 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑲ 発 明 者 滝 本 浩 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑳ 発 明 者 米 山 富 雄 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

㉑ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

記録液用水溶性染料の精製方法

2 特許請求の範囲

(1) 記録液用水溶性染料において、塩類または合成不純物を含む該水溶性染料の水溶液と、アルコール類またはケトン類とを接触させ、該水溶性染料を晶析する事を特徴とする記録液用水溶性染料の精製方法。

(2) 特許請求の範囲第1項の精製方法において、塩類が、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムまたは酢酸ナトリウムである方法。

(3) 特許請求の範囲第1項の精製方法において、アルコール類が、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコールまたは1,60-プロピルアルコールである方法。

(4) 特許請求の範囲第1項の精製方法において、前記ケトン類がアセトンまたはメチルエチルケトンである方法。

(5) 特許請求の範囲第1項記載の精製方法において、水溶性染料が、直接染料または酸性染料である方法。

(6) 特許請求の範囲第1項の精製方法において、記録液が、インクジェット用記録液である方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は記録液用水溶性染料の精製方法に関するものである。詳しくは、塩類または合成不純物(染料を製造する際に生成する副生物)と水溶性染料を効率よく分離して、記録液用として有利に使用し得る精製された水溶性染料を得る方法に関するものである。近時電子材料分野に水溶性染料が利用されるケースが多々見受けられる。

その場合、染料中に含まれる塩類及び合成不純物は電気特性に悪影響を与えるため、これを厳密に除去する必要がある。又情報記録用のインク組成物として使用される場合には、インクの保存安定性等のために、やはり塩類及び合成

不純物を除去する必要がある。

従来、合成不純物と目的とする水溶性染料を分離するための実質的な方法としては塩析法が唯一の方法であるといつても過言ではない。

一方、水溶性染料の場合にはその出発原料がそもそも水溶性であるため、出発原料を取り出す際に塩析法が用いられる事が多く、ここから持ち込まれる塩類が避け難い他、水溶性染料製造に際しては、反応系の pH を所望の pH に管理するため、酸-アルカリによる中和操作も多く、必然的に塩類が副生する。

塩類と水溶性染料を分離する方法としては、酸を加える事によつて析出させる酸析法、透析、限外膜過、逆浸透といった分離膜を用いる方法あるいはイオン交換樹脂による方法が知られている。

しかしながら、酸析法の場合には分離した染料ウェットケーキ中に含まれる酸の除去が困難であるばかりか、機器類の材質面の制約も大きくなる。

ものである。

すなわち本発明の要旨は、記録液用水溶性染料において、塩類または合成不純物を含む該水溶性染料の水溶液と、アルコール類またはケトン類とを接触させ、該水溶性染料を晶析する事を特徴とする記録液用水溶性染料の精製方法に存する。

本発明の原料水溶液は、塩類または合成不純物を含む水溶性染料の水溶液である。本発明における水溶性染料としては、モノアゾ、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラキシアゾ等のアゾ系染料、アントラキノ系染料、アントラピリドン系染料、キノフタロン系染料、メチン系染料、フタロシアン系染料等の構造を有する直接性染料、酸性染料あるいは食添用染料（細田登著、「理論製造染料化学」昭和43年7月15日5版発行、併技報堂発行、「COLOUR INDEX」THIRD EDITION, Vol. 1, The Society of Dyers and Colourists (1971) 等）を挙げる事ができる。

本発明において、上記水溶性染料と効率よく

又、膜を用いた分離の場合には設備が高圧系となる上膜の目詰まりによる効率低下あるいは、これを再生するための手間及び時間のロスが無視できない。又、膜で分離できるのは実際には染料の10乃至数10分子程度の会合体であるが、染料の構造によつて会合の挙動が異なり、従つて精製の難しい場合が数多く認められる。又、会合し易い染料は会合し易いのために実用に供された場合、溶解性の低下等種々トラブル発生の原因となり易い。

イオン交換樹脂による場合には、樹脂からの溶出物が微粒ではあるが認められ、これが染料の堅牢性あるいは電気特性を著しく損う事がある他、精製後は染料はかなり稀薄な水溶液の状態を得られるため、この濃縮あるいは乾固に多大のエネルギーを必要とする。

本発明の目的は、水溶性染料の水溶液から、アルコール類又はケトン類を用いて、該水溶性染料を晶析させる事により効率よく水溶性染料を精製する記録液用染料の精製方法を提供する

分離できる塩類としては塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等が挙げられる。また、合成不純物としては、水溶性染料を製造する際に使用した未反応の出発原料や反応副生物等を挙げる事ができる。

本発明方法は、上記原料水溶液とアルコール類またはケトン類とを接触させて、水溶性染料を晶析させるものである。アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、160-プロピルアルコール等が挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン等を挙げる事ができる。

アルコール類及びケトン類としては、単独あるいは混合して使用する事が可能である。又その使用量としては、使用する水溶性染料によつて異なるが、一般に、原料溶液と接触後の混合溶液中、アルコール類またはケトン類の濃度が30~70%、好ましくは、40~60%となるような範囲で使用するのがよい。水溶性染料を晶析する際には、原料水溶液にアルコール類

またはケトン類を添加してもよく、或いは、アルコール類またはケトン類に原料水溶液を添加してもよい。また、晶析操作が1回では精製が十分でない場合は晶析操作をくり返し行なえばよい。

晶析時の pH としては4〜11の範囲で行なわれるのが好ましい。

温度としては、−10℃〜50℃の範囲で行なわれるのが好ましい。

又、本発明の方法は、水溶性染料を製造する際の反応液に適用する事が可能である。即ち所望の水溶性染料の反応液を塩析する事なく、アルコール類またはケトン類と接触させる事により、純度の高い水溶性染料を得る事ができる。

晶析後、常法に従い、濾過し、適宜洗浄することによつて精製された水溶性染料が得られる。その際、洗浄はアルコール類またはケトン類で処理した後の原料水溶液の母液とほぼ同濃度のアルコール類またはケトン類を含む水溶液で行なうのが好ましい。

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。尚、実施例中カラー・インデックス (Colour Index) を C.I. と略記する。

実施例1

塩化ナトリウム13gを含むC.I. Food Black-2 100gを水1Lに加え、室温にて2時間攪拌して溶解した。次いで、メタノール1Lを徐々に添加し、析出した染料を濾過後、50%メタノール-水溶液200mlで洗浄後ウェットケーキを取り出し、乾燥して精製染料81.8gを得た。収率は94.0%であつた。本精製染料中の塩化ナトリウムは0.18重量%であり、又、比色による染料純度は99.8%であつた。

実施例2

塩化ナトリウム22g及び硫酸ナトリウム9gを含むC.I. Direct Black-154 100gを水1.5Lに加え溶解した。次いで、イソプロピルアルコール1Lを徐々に添加し、析出した染料を

本発明の方法によつて分離を行つた場合、染料中の塩類は約0.3重量%以下と殆んど除去される他、染料の純度は99.5%以上に精製される。

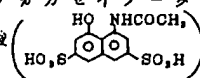
この様にして得られた染料は情報記録用のインクとりわけインクジェットプリンター用のインクとして好適であり、又固体撮像素子用カラーフィルター等の電子材料分野に用いられる染料としても有利に使用できる。

具体的には、たとえば、本発明の方法によつて得られる塩類含有率の非常に小さい染料を用いてインクを調製すると、限外濾過あるいは化学的手法などで分離した塩類含有率の高い染料を用いた場合に比べ該インクの表面張力が30〜50%高くなる。即ち、インクジェットプリンタにおいては、インクの表面張力が大きいほど周波数応答性が良くなるが、本発明方法により得られた染料を用いて調製した表面張力の大きいインクはインクジェット用のインクとして極めて有用なのである。

濾過後、40%イソプロピルアルコール-水溶液300mlで洗浄後ウェットケーキを取り出し、このウェットケーキについて上記の処理をくり返した後、乾燥して精製染料58.7gを得た。収率は85.0%であつた。精製染料中の塩化ナトリウムは0.26重量%、硫酸ナトリウムは0.19重量%であり、又比色による染料純度は99.6%であつた。

実施例3

オルソトルイジン10.7gを3%塩酸200mlに溶かし、氷冷下亜硝酸ソーダ7.2gによりジアゾ化した後、氷及び10%カセイソーダ水溶液と共にN-アセチルH酸



36.1gを含む水溶液500ml中に、pH8〜10、温度3〜7℃にて滴下して、C.I. Acid Red-35 47.1gを含む反応液1.2Lを得た。これにアセトン1.8Lを加え析出した染料を濾過後、6%アセトン-水溶液250mlで洗浄後ウェットケーキを取り出した。このウェットケーキを水

400 mlに溶解した後、エタノール400 mlを加え析出した染料を伊過後、50%エタノール-水溶液200 mlで洗浄後、乾燥して精製染料42.9 gを得た。収率(精製)は90.9%であつた。精製染料中の塩化ナトリウムは0.1/重量%であり、比色による染料純度は98.8%であつた。

実施例4

塩化ナトリウム23 gを含むC.I. Acid Red-37 100 gを水1 lに加え、室温にて2時間攪拌して溶解した。次いで、n-プロピルアルコール1 lを徐々に添加し、析出した染料を伊過後、50% n-プロピルアルコール-水溶液200 mlで洗浄後ウエットケーキを取り出し乾燥して精製染料68.2 gを得た。収率は88.6%であつた。本精製染料中の塩化ナトリウムは0.1/重量%であり、又比色による染料純度は98.7%であつた。

実施例5

塩化ナトリウム28 g及び硫酸ナトリウム

量%であり、又比色による染料純度は98.5%であつた。

実施例7

塩化ナトリウム21 g及び硫酸ナトリウム18 gを含むC.I. Direct Yellow-142 100 gを水1.5 lに加え溶解した。次いで、メタノール1 lを徐々に加え、析出した染料を伊過後、40%メタノール-水溶液300 mlで洗浄後ウエットケーキを取り出し、このウエットケーキについて上記の処理をくり返した後乾燥して精製染料49.8 gを得た。収率は51.6%であつた。精製染料中の塩化ナトリウムは0.1/重量%、硫酸ナトリウムは0.06重量%であり、又比色による染料純度は99.9%であつた。

実施例8

2,4-キシリジン12.1 gを3%塩酸300 mlに溶かし氷冷下亜硝酸ソーダ7.3 gによりジアゾ化した後水及び10%酢酸ナトリウム水溶液と共に1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸30.3 gを含む水溶液600 ml中に、pH 5~6

2.2 gを含むC.I. Direct Blue-86 100 gを水1.5 lに加え溶解した。次いで、イソプロピルアルコール1 lを徐々に加え、析出した染料を伊過後40%イソプロピルアルコール-水溶液300 mlで洗浄後ウエットケーキを取り出し、このウエットケーキについて上記の処理をくり返した後乾燥して精製染料38.1 gを得た。収率は76.2%であつた。精製染料中の塩化ナトリウムは0.3/重量%、硫酸ナトリウムは0.14重量%であり、又比色による染料純度は99.1%であつた。

実施例6

塩化ナトリウム34 gを含むC.I. Reactive Red-184 100 gを水1 lに加え、室温にて3時間攪拌して溶解した。次いで、メチルエチルケトン3 lを徐々に添加し、析出した染料を伊過後75%メチルエチルケトン-水溶液200 mlで洗浄後ウエットケーキを取り出し乾燥して精製染料60.3 gを得た。収率は91.4%であつた。本精製染料中の塩化ナトリウムは0.29重

温度3~5℃にて滴下してC.I. Acid Red-8

42.3 gを含む反応液1.4 lを得た。これにメタノール1.4 lを加え、析出した染料を伊過後、50%メタノール-水溶液300 mlで洗浄後ウエットケーキを取り出した。このウエットケーキを水500 mlに溶解した後、180-プロピルアルコール600 mlを加え析出した色素を伊過後、55% 180-プロピルアルコール-水溶液250 mlで洗浄後乾燥して精製染料37.2 gを得た。収率(精製)は87.9%であつた。精製染料中の塩化ナトリウムは0.07重量%、酢酸ナトリウムは0.005重量%であり、比色による染料純度は99.2%であつた。

出 願 人 三 菱 化 成 工 業 株 式 有 限 公 司

代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一

(役 名)